

# **SOLID POLYMER ELECTROLYTE, ELECTROCHEMICAL ELEMENT USING THE SAME, AND SECONDARY CELL**

**Publication number:** JP2002216845 (A)

**Publication date:** 2002-08-02

**Inventor(s):** MAEDA SEIJI; SAITO TAKAICHIRO

**Applicant(s):** NIPPON SYNTHETIC CHEM IND

**Classification:**

- **International:** *C08K5/00; C08F2/44; C08F2/50; C08F290/06; C08F299/02; C08L71/00; H01B1/06; H01M10/40; C08K5/00; C08F2/44; C08F2/46; C08F290/00; C08F299/00; C08L71/00; H01B1/06; H01M10/36; (IPC1-7): H01M10/40; C08F2/44; C08F2/50; C08F290/06; C08F299/02; C08K5/00; C08L71/00; H01B1/06*

- **European:**

**Application number:** JP20010010621 20010118

**Priority number(s):** JP20010010621 20010118

## **Abstract of JP 2002216845 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a solid polymer electrolyte having high ion conductivity and solid strength sufficient for the use as an electrochemical element, and to provide an electrochemical element using the above. **SOLUTION:** The solid polymer electrolyte, composed of a matrix element of bridged polymer (A) and an electrolyte salt (B), formed by the polymerization reaction of the matrix element (A), contains at least a compound of urethane(meta)acrylate group (A1), and a polymerized monomer with specific structure (A2).

---

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-216845

(P2002-216845A)

(43) 公開日 平成14年8月2日 (2002.8.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページコード <sup>7</sup> (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 4 J 0 0 2
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	B 4 J 0 1 1
2/50		2/50	4 J 0 2 7
290/06		290/06	5 G 3 0 1
299/02		299/02	5 H 0 2 9
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-10621(P2001-10621)	(71) 出願人	000004101 日本合成化学工業株式会社 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号 梅田スカイビル タワーイースト
(22) 出願日	平成13年1月18日 (2001.1.18)	(72) 発明者	前田 誠二 大阪府茨木市壺山2丁目13番1号 日本合 成化学工業株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	齋藤 康彦郎 大阪府茨木市壺山2丁目13番1号 日本合 成化学工業株式会社中央研究所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質及びそれを用いた電気化学素子、二次電池

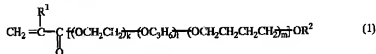
(57) 【要約】

【課題】 イオン伝導度が高く、電気化学素子用固体電解質としての使用に充分な固体強度を有する高分子固体電解質及びそれを用いた電気化学素子を提供すること。

【解決方法】 架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなり、該マトリクス成分(A)の重合反応により作製された高分子固体電解質において、該マトリクス成分(A)として、少なくともウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)及び特定構造の重合性モノマー(A2)を含有してなる高分子固体電解質及びそれを用いた電気化学素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなり、該マトリクス成分(A)の重合反応により作製された高分子固体電解質において、該マトリクス成分(A)として、少なくともウレタン(メ



ここで、R<sup>1</sup>は水素又はメチル基、R<sup>2</sup>は水素、炭素数1～18の直鎖又は分岐のアルキル基、k、l、mはいずれも整数で、k+l+m≧1である。

【請求項2】 架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなる混合物が光硬化又は/及び熱硬化されてなることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項3】 ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)が、ポリオール、ポリイソシアネート、ヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させてなるものであることを特徴とする請求項1又は2記載の高分子固体電解質。

【請求項4】 ポリオールが、分子量200～6000で、かつエチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラメチレンオキシド、エチレンオキシド/プロピレンオキシドのランダム又はブロック共重合体、エチレンオキシド/テトラメチレンオキシドのランダム又はブロック共重合体、プロピレンオキシド/テトラメチレンオキシドのランダム又はブロック共重合体、エチレンオキシド/プロピレンオキシド/テトラメチレンオキシドのランダム又はブロック共重合体から選ばれた少なくとも1種の構造を有するポリエーテルポリオールであることを特徴とする請求項3記載の高分子固体電解質。

【請求項5】 一般式(1)で示される重合性モノマー(A2)が、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項1～4いずれか記載の高分子固体電解質。

【請求項6】 架橋型高分子のマトリクス成分(A)に対して、ウレタン(メタ)アクリレート(A1)が60～95重量%、一般式(1)で示される重合性モノマー(A2)が5～40重量%であることを特徴とする請求項1～5いずれか記載の高分子固体電解質。

【請求項7】 更に、光重合開始剤(C)又は/及び熱重合開始剤(D)を含有してなることを特徴とする請求項1～6いずれか記載の高分子固体電解質。

【請求項8】 請求項1～7いずれか記載の高分子固体電解質を構成要素として有することを特徴とする電気化学素子。

【請求項9】 請求項1～7いずれか記載の高分子固体電解質を用いることを特徴とするリチウムイオンポリマ

ータアクリレート系化合物(A1)及び下記一般式

(1)で示される重合性モノマー(A2)を含有してなることを特徴とする高分子固体電解質。

【化1】

ー二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な高分子固体電解質に関し、更に詳しくはイオン伝導性が高く、均一性、固体強度に優れ、かつ経時変化の少ない充放電特性(充放電の繰り返しによる劣化がない)に優れた高分子固体電解質及びそれを用いた電気化学素子、特に二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年の電子機器の小型、軽量化、薄型化の進歩は目覚ましいものがあり、とりわけOA分野においては、デスクトップ型からラップトップ型、ノートブック型へと小型軽量化している。加えて、電子手帳、携帯電話、電子スチルカメラ等の新しい小型電子機器の分野も出現し、更に従来のハードディスク、フロッピー(登録商標)ディスクの小型化に加えて、新しい小型のメモリーであるメモリーカードの開発も進められている。このような電子機器の小型化、軽量化、薄型化の波の中で、これらの電力を支える二次電池にも高エネルギー密度、高電圧、高出力等の高性能化が要求されている。

【0003】このような要望の中、薄型、高エネルギー密度電池として電解質に高分子固体電解質を用いたシート型二次電池の開発が進められており、高分子固体電解質を用いた二次電池は、液状がないため信頼性が高く、形状自在で、大面積で、大変薄形状にできる等、今までの円筒型、角形電池にはない特徴を数多く持っている。

【0004】しかしながら、高分子固体電解質を用いた二次電池は未だ実用化されておらず、その大きな要因の一つに、電極と高分子固体電解質の界面抵抗が電極及び高分子固体電解質バルクの抵抗に比べ大きいため、電解液を用いた通常の二次電池に比べ、内部インピーダンスが高く、大電流での充放電が難しく、又、界面抵抗が経時的に大きくなる点が指摘されている。

【0005】かかる界面抵抗を低減させる目的で、例えば、特開平5-290615公報には、電極上に高分子固体電解質をクラスターイオンビーム方式により蒸着する方法が提案されているが、このようにして作製された高分子固体電解質は電解液に比べ、イオン伝導度が2桁

以上低く、生産性も低いものであった。又、特開平5-15199号公報には、電極に電解液を含ませて高分子固体電解質とを貼り合わせることが提案されているが、電極に含ませた電解液は高分子固体電解質に吸収されていくため、時間の経過とともに界面抵抗は上昇していくものであった。

【0006】更に、特開昭63-94501号公報には、アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドと電解質塩と溶媒からなる組成物を紫外線を照射することにより硬化させた高分子固体電解質が提案されている。この高分子固体電解質はイオン伝導度が高く、紫外線を照射する前の前駆体は液体であるため、電極上に本前駆体をキャストし、紫外線を照射して高分子固体電解質を作製すれば、電解液と電極との状態に近い界面を作製することができることが期待された。しかしながら、この高分子固体電解質の電極との界面抵抗は期待される値よりも高く、かつ経時的に増加する傾向にあり、高分子固体電解質の強度も低いため、作製した電気化学素子は満足できる性能ではなかった。

【0007】かかる界面抵抗の低減やイオン伝導度の向上を図るべく、特開平9-235479号公報では、電解質塩と架橋型高分子からなる高分子固体電解質において、2種の異なる弾性率の架橋型高分子の複合物を用いることが提案され、更に、特開平10-218913号公報では、電解質塩と重合性モノマー及び又は重合性オリゴマーからなる高分子固体電解質において、未反応の重合性モノマー及び又は重合性オリゴマーを30重量%以下にすることが提案されており、重合性モノマーとして活性光線により重合性光重合性モノマーが開示され

ている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年の技術の高度化を考慮すれば、上記特開平9-235479号公報及び特開平10-218913号公報開示技術ではまだまだ満足のいくものではなく、イオン伝導度や電気化学素子用固体電解質としての使用に充分な固体強度、充放電特性など更なる改良が望まれる。又、電解液の液漏れや外部応力に対する変形による液漏れ等の問題も懸念されるものである。

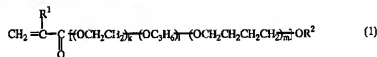
【0009】そこで、本発明ではこのような背景において、電解質の液漏れ等を起こすことなく、イオン伝導度が高く、均一性に優れ、電気化学素子用固体電解質としての使用に充分な固体強度を有し、充放電特性も良好である高分子固体電解質及びそれを用いた電気化学素子、特に二次電池を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】しかるに、本発明者等は、かかる事情に鑑み鋭意研究をした結果、架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなり、該マトリクス成分(A)の重合反応により作製された高分子固体電解質において、該マトリクス成分(A)として、少なくともウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)及び下記一般式(1)で示される重合性モノマー(A2)を含有してなる高分子固体電解質が上記目的に合致することを見出し、本発明を完成した。

【0011】

【化2】



ここで、R<sup>1</sup>は水素又はメチル基、R<sup>2</sup>は水素、炭素数1〜18の直鎖又は分岐のアルキル基、k、1、mはいずれも整数であり、k+1+m≧1である。

【0012】本発明では、架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなる混合物が光硬化又は/及び熱硬化されてなる高分子固体電解質とすることが好ましい。

【0013】更に、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)が、ポリオール、ポリイソシアネート、ヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させてなるものであることが好ましく、中でもポリオールが、分子量200〜6000で、かつエチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラメチレンオキシド、エチレンオキシド/プロピレンオキシドのランダム又はブロック共重合体、エチレンオキシド/テトラメチレンオキシドのランダム又はブロック共重合体、プロピレンオキシド/テトラメチレンオキシドのランダム又はブ

ロック共重合体、エチレンオキシド/プロピレンオキシド/テトラメチレンオキシドのランダム又はブロック共重合体から選ばれる少なくとも1種の構造を有するポリエーテルポリオールであることが好ましい。又、上記一般式(1)で示される重合性モノマー(A2)が、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートであることが特に好ましい。本発明では更に、光重合開始剤(C)又は/及び熱重合開始剤(D)を含有してなるとき本発明の効果を顕著に発揮する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に述べる。本発明の高分子固体電解質は、架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなり、該マトリクス成分(A)の重合反応により架橋し作製した高分子固体電解質である。又、架橋型高分子と電解質塩(B)(必要に応じて非水溶媒を添加)により作製した高分子固体電解質ゲルは、電解液に匹敵するイオン伝導度を有する



クリレート、プロピレンオキサイド-テトラメチレンオキサイド変性ヒドロキシ(メタ)アクリレート等が挙げられ、中でも2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートが好適に用いられる。

【0021】上記ウレタン(メタ)アクリレートの製造方法については、ポリオール、ポリイソシアネート、ヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させる方法であれば特に限定されず、公知の方法が採用される。例えば、①ポリオール、ポリイソシアネート、ヒドロキシ(メタ)アクリレートの3成分を一括に混合して反応させる方法、②ポリオールとポリイソシアネートを反応させて、1分子当たり1個以上のイソシアネート基を含有するウレタンイソシアネート中間体を形成した後に該中間体とヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させる方法、③ポリイソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させて1分子当たり1個以上のイソシアネート基を含有するウレタン(メタ)アクリレート中間体を形成した後に該中間体とポリオールを反応させる方法等が挙げられる。上記反応においては、反応を促進する目的でジブチルチンジラウレート等の触媒を用いることも好ましい。

【0022】本発明において、上記ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)は、架橋型高分子のマトリクス成分(A)全体に対して60～95重量%含有することが好ましく、より好ましくは70～95重量%、特に好ましくは75～90重量%である。かかる含有量が60重量%未満では活性エネルギー線による架橋反応によって得られるゲル状物が脆く、応力による変形に追従しなくなり好ましくなく、95重量%を越えると系の粘度が高くなり取り扱いに困難となり好ましくなく、

【0023】更に、架橋型高分子のマトリクス成分(A)として含有する重合性モノマー(A2)としては、上記(1)で示されるものであれば特に限定されず、R<sup>1</sup>は水素又はメチル基、R<sup>2</sup>は水素、炭素数1～18の直鎖又は分岐のアルキル基、k、1、mはいずれも整数であり、k+1+m≧1(好ましくはk+1+m≧3)であればよい。尚、式中[ ]内はブロック共重合体又はランダム共重合体のいずれでもよい。

【0024】かかる重合性モノマー(A2)の具体例としては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール-テトラメチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリ(プロピレングリコール-テトラメチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレ

ングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。中でも、一般式(1)において、R<sup>1</sup>が水素又はメチル基、R<sup>2</sup>がメチル基で、kが3、9又は12、1が0、mが0のメトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が好適に用いられる。

【0025】本発明において、上記重合性モノマー(A2)は、架橋型高分子のマトリクス成分(A)全体に対して5～40重量%含有することが好ましく、より好ましくは5～30重量%、特に好ましくは10～25重量%である。かかる含有量が5重量%未満では系全体の粘度が高くなり施工困難となり好ましくなく、40重量%を越えると硬化被膜が脆く破断しやすくなり好ましくない。

【0026】又、本発明では、上記重合性モノマー(A2)以外に、必要に応じてその他の重合性モノマー(A3)を含有してもよい。かかる重合性モノマー(A3)としては、例えば、2-ビニルピロリドン、アクリロイルモルフォリン、2-ヒドロキシブチルビニルエーテル、エチルエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロピルエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェニルエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の単官能モノマー、

【0027】エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等の2官能モノマー、

【0028】トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペン

タ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリロイルオキシエトキシトリメチロールアプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレート等の3官能以上のモノマー等が挙げられる。

【0029】かかる重合性モノマー(A3)の配合量は、架橋型高分子のマトリクス成分(A)全体に対して20重量%未満であることが好ましい。

【0030】本発明に用いる電解質塩(B)としては、通常の電解質として用いられるものであれば特に制限はないが、例えば、 $\text{LiBR}_4$  (Rはフェニル基又はアルキル基)、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、リチウムテトラリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ポレート等の単独あるいは混合物等が挙げられる。中でも、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 等のスルホン酸系アニオンの電解質が好適に用いられる。

【0031】かかる電解質塩(B)は、架橋型高分子のマトリクス成分(A)と混合され、電解液となるわけであるが、該電解質塩(B)の含有量は、金属原子のモル数と架橋型高分子中のエーテル性の酸素原子のモル数の比が0.02~0.1であることが好ましく、より好ましくは0.035~0.06である。

【0032】架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)を混合するに当たっては、①ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)、重合性モノマー(A2)、必要に応じて更にその他の重合性モノマー(A3)及び電解質塩(B)を一括混合する方法、②電解質塩(B)を重合性モノマー(A2)必要に応じて更に重合性モノマー(A3)に溶解した後ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)と混合する方法、等が挙げられるが、取り扱いや混合効率の点で②の方法が好ましい。

【0033】又、本発明では必要に応じて、電解質塩(B)を非水系溶媒を用いて溶解して非水系電解液を調製してもよく、該非水系溶媒としては、例えば、カーボネート溶媒(プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート)、アミド溶媒(N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-メチルピロリジン)、ラクトン溶媒(γ-ブチラクトン、γ-バレラクトン、5-バレラクトン、3-メチル-1, 3オキサゾリジン-2-オン等)、アルコール溶媒(エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、1, 2ブタンジオール、1, 3ブタンジオール、

1, 4ブタンジオール、ジグリセリン、ポリオキシアルキレングリコールシクロヘキサンジオール、キシレングリコール等)、エーテル溶媒(メチラール、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、アルコキシポリアルキレンエーテル等)、ニトリル溶媒(ベンゾニトリル、アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等)、燐酸類及び燐酸エステル溶媒(正燐酸、メタ燐酸、ピロ燐酸、ポリ燐酸、亜燐酸、トリメチルホスフェート等)、2-イミダゾリジノン類(1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、ピロリドン類、スルホラン溶媒(スルホラン、テトラメチレンスルホラン)、フラン溶媒(テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2, 5-ジメチルテトラヒドロフラン)、ジオキソラン、ジオキサン、ジクロロエタンの単独あるいは2種以上の混合溶媒が使用できる。これらのうち好ましくはカーボネート類、エーテル類、フラン溶媒である。

【0034】この場合、非水系電解液中の電解質塩(B)の濃度としては非水系溶媒中、通常1.0~7.0モル/lの割合が好ましく、より好ましくは1.0~5.0モル/lの割合である。かかる割合が1.0モル/l未満では充分な固体強度を有する固体電解質が得られず、7.0モル/lを越えると電解質塩(B)の溶解が難しくなり好ましくない。

【0035】非水系電解液の含有量は、架橋型高分子のマトリクス成分(A)全体に対し、通常、200重量%以上が好ましく、より好ましくは400~900重量%、特に好ましくは500~800重量%である。かかる割合が200重量%未満では充分に高いイオン伝導度が得られず、900重量%を越えると非水系電解液の固体化が困難となり好ましくない。

【0036】本発明による電解液(非水系電解液を含む)の固体化は、上記架橋型高分子のマトリクス成分(A)及び電解質塩(B)を含む電解液を密封容器に注入するか、或いは支持体(例えば、フィルム、金属、金属炭化物、ガラス等)にコーティングした後、活性光線照射又は/及び熱で重合し、硬化することにより達成される。本発明においては、取り扱いや生産効率の点で活性光線照射により重合し、硬化するほうが好ましい。

【0037】活性光線照射は通常、紫外線、電子線、X線等により行われるが、中でも紫外線が好ましく、紫外線照射に際しては、光源として、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライドランプ、ケミカルランプ等が用いられる。照射量としては、特に限定されず適宜選択されるが、100~1000mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは100~700mJ/cm<sup>2</sup>の積算照射量で、照射を行うことが好ましい。

【0038】これらの活性光線照射により重合し、硬化させる場合は、光重合開始剤(C)を架橋型高分子のマ





電気化学素子に用いることができ、特に二次電池に応用した場合に大きな効果を示す。

【0044】本発明の電気化学素子に用いる電極は、必要によりバインダー、導電剤を用いて成型される。バインダーとしてはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等の有機フッ素高分子、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエニリン、ポリアルキルチオフェン等の可溶性導電性高分子を例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0045】導電剤としてはグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の導電性炭素、ニッケル、銅、チタン、ステンレス鋼等の金属あるいは合金、酸化チタン、酸化インジウム等の導電性酸化物等、ポリピロール等の導電性高分子材料が挙げられるが、導電性炭素が少量の添加量で導電性を改善することができ好ましい。

【0046】本発明の二次電池は、基本的には正極、負極及び高分子固体電解質から構成され、必要によりセパレータを用いてもよい。セパレータとしては、電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ、溶液保持性に優れたものが用いられ、例えば、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物等の1種以上の材質から選ばれる不織布又は織布が挙げられ、短絡を完全に防止することができ、本発明の高分子固体電解質そのものにセパレータとしての機能を持たせる場合はこれらは不要である。

【0047】本発明の二次電池の正極活性物質としては、無機系活性物質、有機系活性物質、これらの複合体が例示できるが、無機系活性物質あるいは無機系活性物質と有機系活性物質の複合体が、特にエネルギー密度が大きくなる点から好ましい。

【0048】無機系活性物質としては、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}_2$ 、 $\text{NiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_3\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ 等の金属酸化物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{FeS}$ 等の金属硫化物、これらの化合物とリチウムの複合酸化物が挙げられる。有機系活性物質としてはポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアルキルチオフェン、ポリカルバゾール、ポリアズレン、ポリジフェニルベンジン等の導電性高分子、炭素体から選ばれる1種又はそれ以上の複合体等が挙げられる。

【0049】本発明の二次電池の負極活性物質としては、リチウムや、アルミニウム、鉛、シリコン、マグネシウム等の金属とリチウムとの合金、ポリビリジン、ポリアセチレン、ポリチオフェンあるいはこれらの誘導体のカチオンドープ可能な導電性高分子、リチウムを吸蔵可能な炭素体、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 等の金属酸化物が挙げられ、中でも炭素体がサイクル寿命、エネルギー密度の点

で最も好ましい。炭素体としては、天然黒鉛、石炭コークス、石油コークスの他、有機化合物を原料とした熱分解炭素、天然高分子、合成性高分子を焼成することにより得られる炭素体が挙げられる。本発明の二次電池、特にリチウムイオンポリマー二次電池の形態は、特に限定するものではないが、コイン、シート、円筒、ガム等、種々の形態の電池に実装することができる。

【0050】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中「%」、「部」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。

【0051】以下のウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)、上記一般式(1)で示される重合性モノマー(A2)、電解質塩(B)、光重合開始剤(C)を用意した。

【0052】[ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)]

・ウレタンアクリレート(A1-1)の製造

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に乾燥空気ガスを導入させた後、イソホロンジイソシアネート(デグサ・ヒュルス社製、「VESTANAT IPDI」)160部、エチレンオキシド/プロピレンオキシドブロックポリエーテルポリオール(旭電化工業社製、「CM-211」、重量平均分子量約2100)75部を仕込み、70℃に昇温後、2-ヒドロキシエチルアクリレート85部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.4部、及びジブチルチンジラウレート(東京ファインケミカル社製、「LIOI」)0.1部の混合液体を3時間かけて均一滴下し、反応を行った。滴下完了後、約5時間反応を続けた後、IR測定の結果によりイソシアネートの消失を確認し反応を終了し、ウレタンアクリレート(A1-1)を得た(固形分:99.8%、数平均分子量:4300)。

【0053】・ウレタンアクリレート(A1-2)の製造

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に乾燥空気ガスを導入させた後、イソホロンジイソシアネート(デグサ・ヒュルス社製、「VESTANAT IPDI」)115部、エチレンオキシド/プロピレンオキシドブロックポリエーテルポリオール(旭電化工業社製、「AM-505」、重量平均分子量約4800)825部を仕込み、70℃に昇温後、2-ヒドロキシエチルアクリレート60部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.4部、及びジブチルチンジラウレート(東京ファインケミカル社製、「LIOI」)0.1部の混合液体を3時間かけて均一滴下し、反応を行った。滴下完了後、約5時間反応を続けた後、IR測定の結果によりイソシアネートの消失を確認し反応を終了し、ウレタンアクリレート(A1-2)を得た(固形分:99.7%、数平均分子量:5800)。

【0054】・ウレタンアクリレート(A1-3)の製造

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に乾燥空気ガスを導入させた後、イソホロンジイソシアネート(デグサ・ヒュルス社製、「VESTANAT IPDI」)101部、エチレンオキシド/プロピレンオキシドランダムポリエーテルポリオール(旭電化工業社製、「PR-3007」、重量平均分子量約3000)681部を仕込み、70℃に昇温後、ベンタエリスリトールトリアクリレート(大阪有機化学工業社製、「ビスコート#300」)218部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.4部、及びジブチルチンジラウレート(東京ファインケミカル社製、「LIOI」)0.1部の混合液体を3時間かけて均一滴下し、反応を行った。滴下完了後、約5時間反応を続けた後、IR測定の結果によりイソシアネートの消失を確認し反応を終了し、ウレタンアクリレート(A1-3)を得た(固形分:98.0%、数平均分子量:4000)。

【0055】・ウレタンアクリレート(A1-4)の製造

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に乾燥空気ガスを導入させた後、イソホロンジイソシアネート(デグサ・ヒュルス社製、「VESTANAT IPDI」)61部、エチレンオキシド/プロピレンオキシドランダムポリエーテルポリオール(旭電化工業社製、「PR-5007」、重量平均分子量約4700)857部を仕込み、70℃に昇温後、ベンタエリスリトールトリアクリレート(大阪有機化学工業社製、「ビスコート#300」)82部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.4部、及びジブチルチンジラウレート(東京ファインケミカル社製、「LIOI」)0.1部の混合液体を3時間かけて均一滴下し、反応を行った。滴下完了後、約5時間反応を続けた後、IR測定の結果によりイソシアネートの消失を確認し反応を終了し、ウレタンアクリレート(A1-4)を得た(固形分:98.0%、数平均分子量:7200)。

【0056】・ウレタンアクリレート(A1-5)の製造

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に乾燥空気ガスを導入させた後、イソホロンジイソシアネート(デグサ・ヒュルス社製、「VESTANAT IPDI」)96部、エチレンオキシド/テトラメチレンオキシドランダムポリエーテルポリオール(日本油脂社製、「ユニセーフDC-3000」、重量平均分子量約3000)871部を仕込み、70℃に昇温後、2-ヒドロキシエチルアクリレート33部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.4部、及びジブチルチンジラウレート(東京ファインケミカル社製、「LIOI」)0.1部の混合液体を3時間かけて均一滴下し、反応を行った。滴下完了後、約5時間反応を続けた

後、IR測定の結果によりイソシアネートの消失を確認し反応を終了し、ウレタンアクリレート(A1-5)を得た(固形分:98%、数平均分子量:18000)。尚、上記の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン基準)により測定したものである。

【0057】〔一般式(1)で示される重合性モノマー(A2)〕

・メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート(A2-1)

(一般式(1)においてR<sup>1</sup>が水素、R<sup>2</sup>がメチル基、kが3、lが0、mが0)

・メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート(A2-2)

(一般式(1)においてR<sup>1</sup>が水素、R<sup>2</sup>がメチル基、kが9、lが0、mが0)

・メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート(A2-3)

(一般式(1)においてR<sup>1</sup>が水素、R<sup>2</sup>がメチル基、kが12、lが0、mが0)

【0058】〔電解質塩(B)〕

・LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(B-1)

・LiBF<sub>4</sub>(B-2)

〔光重合開始剤(C)〕

・1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、「イルガキュア184」)(C-1)

【0059】実施例1

電解質塩(B)としてのLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(B-1)5部及びLiBF<sub>4</sub>(B-2)10部を、重合性モノマー(A2)としてのメトキシポリエチレングリコールモノアクリレート(一般式(1)においてR<sup>1</sup>が水素、R<sup>2</sup>がメチル基、kが3、lが0、mが0)(A2-1)37部に溶解した後、該溶液28.1部に、ウレタンアクリレート(A1-1)80部、光重合開始剤(C)としての1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、「イルガキュア184」)(C-1)3部を添加混合し溶解して、光重合性溶液(電解液)(イ-1)を調製した。

【0060】そして、光重合性溶液(イ-1)をイオン伝導度測定用セルに入れ、ゴールドミラー集光装置付高圧水銀灯にて照射量500mJ/cm<sup>2</sup>で照射し、電解液を固体化した。得られた高分子固体電解質について、イオン伝導度、複素びり弾性率を下記の通り評価した。

【0061】(イオン伝導度)イオン伝導度の測定は、測定温度25℃で、対極として、底面を除いた内周面を絶縁テープで被覆したSUS製円筒状容器(内径20mm)を用い、この容器内に固体電解質を充填し、その固体電解質表面に、作用極として、直径18mmのSUS製円柱体を圧着させることによって行った(イオン伝導

度測定用セル)。

【0062】(複素ずり弾性率)複素ずり弾性率は、貯蔵弾性率( $G_1$ )と損失弾性率( $G_2$ )から次式で求められる。(TA Instruments社製のAR-1000を用い、測定温度30℃、測定周波数10<sup>-2</sup>~1(Hz)にて測定した。)

$$\text{複素ずり弾性率} = (G_1^2 + G_2^2)^{1/2}$$

【0063】実施例2~6

(表1)

	系化合物 (A1)	重合性 (A2)	電解質塩 (B)	光重合 開始剤 (C)	光重合性 溶液 (電解液)
種類(部)	種類(部)	種類(部)	種類(部)	種類(部)	
実施例1	A1-1(80)	A2-1(20)	B-1(2.7) B-2(5.4)	C-1(4)	イー1
" 2	A1-2(70)	A2-2(30)	B-1(4.5) B-2(6.0)	C-1(4)	イー2
" 3	A1-3(70)	A2-1(30)	B-1(3.0) B-2(6.0)	C-1(4)	イー3
" 4	A1-4(65)	A2-1(35)	B-1(23.0) B-2(—)	C-2(4)	イー4
" 5	A1-5(70)	A2-1(30)	B-1(5.0) B-2(5.3)	C-1(4)	イー5
" 6	A1-1(90)	A2-3(10)	B-1(5.0) B-2(4.9)	C-1(4)	イー6

注)表中、(部)は配合量を示す。

【0065】

(表2)

	イオン伝導度 (s/cm)	複素ずり弾性率 (Pa)
実施例1	1.8×10 <sup>-3</sup>	2.4×10 <sup>4</sup>
" 2	2.1×10 <sup>-3</sup>	1.8×10 <sup>4</sup>
" 3	1.6×10 <sup>-3</sup>	2.6×10 <sup>4</sup>
" 4	2.5×10 <sup>-3</sup>	1.6×10 <sup>4</sup>
" 5	3.4×10 <sup>-3</sup>	1.2×10 <sup>4</sup>
" 6	1.1×10 <sup>-3</sup>	3.2×10 <sup>4</sup>

【0066】比較例1

実施例1において、ウレタンアクリレート(A1-1)をトリメチロールプロパントリアクリレートに変更した以外は同様に行い、光重合性溶液(イー7)を調製し、実施例1と同様に固体化し、高分子固体電解質を得た。得られた高分子固体電解質について実施例1と同様にイオン伝導度、弾性率を評価したところ、イオン伝導度は3.6×10<sup>-4</sup>s/cm、複素ずり弾性率は6.3×10<sup>6</sup>Paであった。これは固体強度については充分なものであったが、イオン伝導度についてはかなり劣るものであった。

【0067】比較例2

実施例1において、重合性モノマー(A2)としてのメ

表1に示す如き配合組成にした以外は実施例と同様にし、光重合性溶液(電解液)(イー2)~(イー6)を調製し、実施例1と同様に固体化し、高分子固体電解質を得た。得られた高分子固体電解質について実施例1と同様にイオン伝導度、弾性率を評価した。実施例の評価結果を表2に示す。

【0064】

トキシポリエチレングリコールモノアクリレート(一般式(1)においてR<sup>1</sup>が水素、R<sup>2</sup>がメチル基、kが3、lが0、mが0)(A2-1)を用いなかった以外は同様に行い、光重合性溶液(イー9)を調製し、実施例1と同様に固体化し、高分子固体電解質を得ようとしたが、粘度が3万~6万mPa・s(常温)となり非常に高く、取り扱いが困難で、実用的ではなかった。

【0068】実施例7

電気化学素子の作製

・正極の作製

硫酸及び酸化剤として過硫酸アンモニウムを用いて化学重合で合成したポリアニリン12部をN-メチルピロリドン60部に溶解し、該溶液に結晶性五酸化バナジウム(平均粒径2.5μm)を加えて、不活性雰囲気下でロールミ法を用いて混合分散して正極用塗料を調製した。これを大気中にワイヤーバーを用いて20μmアルミニウム電解箔上に塗布し、100℃15分間乾燥させ、膜厚30μmの正極を作製した。

【0069】・負極の作製

ポリフッ化ビニリデン(異性化学KF-1000)15部をN-メチルピロリドン35部に溶解し、更に溶液に天然黒鉛を50部加えた組成物をロールミ法にて不活性雰囲気下で混合分散して、負極用塗料を調製した。これを大気中にワイヤーバーにて20μm銅箔上に塗布

し、80℃で20分間乾燥させ、膜厚60μmの電極を作製した。

【0070】上記正極及び負極に上記光重合性溶液（電解液）（イ-1）を浸透させ、高圧水銀灯にて照射量500mJ/cm<sup>2</sup>を照射して、電解液を固体化した。これを、発電素子部に均一に圧力をかけつつ三辺を封止し、残りの一辺を減圧下、封止して電池を作製した。得られた電池の充放電特性について下記の通り評価した。

【0071】充放電試験は北斗電工社製HJ-201B充放電測定装置を用いて、900mAの電流、4.2Vの電圧で2.5時間充電し、1時間の休止後、900mAの電流で電池電圧が3Vまで放電し、この充放電を繰り返した。この時の初期と250サイクル目の容量維持率を測定したところ、90%であった。又、短絡しない十分な固体強度をもった電気化学素子が作製できた。

【0072】実施例8～12

実施例7において、光重合性溶液（電解液）（イ-1）を、光重合性溶液（電解液）（イ-2）～（イ-6）に変更した以外は同様に行い、電池を作製し、得られた電池の充放電特性を評価した。又、これらの電池は短絡しない十分な固体強度をもった電気化学素子として作製できた。実施例の結果を表3に示す。

【0073】

〔表3〕

充放電特性	
250サイクル後の容量維持率（%）	
実施例 7	90
" 8	88
" 9	83
" 10	80
" 11	85
" 12	85

【0074】

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

C08K 5/00  
C08L 71/00  
H01B 1/06

F I

C08K 5/00  
C08L 71/00  
H01B 1/06

(参考)

A  
A

【発明の効果】本発明は、架橋型高分子のマトリクス成分（A）と電解質塩（B）からなり、該マトリクス成分（A）の重合反応により作製された高分子固体電解質において、該マトリクス成分（A）として、少なくともウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1）及び上記一般式（1）で示される重合性モノマー（A2）を含有してなるため、液漏れ等を起こすことなく、イオン伝導度が高く、均一性に優れ、電気化学素子用固体電解質としての使用に十分な固体強度を有し、充放電特性（充放電の繰り返しによる劣化がない）にも優れた高分子固体電解質が得られるものであり、該高分子固体電解質を用いた電気化学素子、特に、二次電池、とりわけリチウムイオンポリマー二次電池は非常に有用である。

F ターム ( 参考 ) 4J002 BG071 BQ001 CH051 DD036  
                     EV256 EZ006 FD206  
 4J011 AC04 PA06 PM05 PM09 QA04  
                     QB16 QB24 SA02 SA05 SA32  
                     SA34 SA36 SA52 SA54 SA63  
                     SA64 SA78 SA83 UA01 UA08  
                     VA05 WA10 XA02  
 4J027 AC02 AC03 AC04 AC06 AG04  
                     AG09 AG12 AG13 AG23 AG24  
                     CB04 CB09 CB10 CC02 CC03  
 5G301 CA30 CD01  
 5H029 AJ02 AJ06 AJ15 AK02 AK03  
                     AK05 AK06 AK16 AK18 AL02  
                     AL06 AL11 AL12 AL16 AM02  
                     AM03 AM04 AM05 AM07 AM16  
                     BJ02 BJ03 BJ04 CJ02 EJ12  
                     HJ01 HJ02 HJ11